©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über die Einwirkung einiger Metalle und Metalloide auf Phosphoroxychlorid und die Existenz von Leverrier's Phosphoroxyd.

Von **B. Reinitzer,**
Assistenten an der deutschen techn. Hochschule zu Prag

und

Heinrich Goldschmidt,
stud. phil.

(Aus dem Laboratorium des Prof. Dr. **W. Gintl**.)

Über Anregung des Herrn Prof. Dr. W. Gintl hat der Eine von uns bereits vor längerer Zeit Versuche angestellt, welche den Zweck hatten, darzuthun, ob sich nicht auf experimentellem Wege eine Verschiedenheit in dem Bindungsverhältnisse der drei Chloratome des Phosphoroxychlorids nachweisen lasse. Nachdem diese vorläufigen Versuche die Reactionsfähigkeit dieser Verbindung gegen Metalle dargethan hatten, wurde eine Untersuchung der hiebei verlaufenden Processe von uns gemeinsam unternommen. Das Phosphoroxychlorid, welches wir verwendeten, wurde mehrere Male fractionirt und nur die Partie von normalem Siedepunkt benutzt. Durch Prüfung einer kleinen Menge mit Zn und Na wurde die Abwesenheit von ClH constatirt. Die Versuche wurden so angestellt, dass die Metalle und das Chlorid in Röhren eingeschmolzen auf verschiedene Temperaturen erhitzt wurden. Wir lassen nun zunächst die Resultate der einzelnen Versuche folgen.

Einwirkung von Kalium und Natrium.

Blanke Stücke von Kalium in $POCl_3$ eingetragen, überzogen sich mit einer blauen Schichte, ohne weiter einzuwirken. Auch bei durch einige Stunden fortgesetztem Erwärmen auf 100° C. konnte keine Reaction beobachtet werden, ebenso nicht beim Erhitzen auf 150° Wurde die Temperatur auf 180° gesteigert, so trat die Reaction so stürmisch ein, dass selbst die stark-

wandigsten Röhren zertrümmert wurden. Ein Studium des Vorganges war daher unmöglich. Natrium wirkte bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls nicht ein.

Einwirkung von Silber.

Das von uns verwendete moleculare Silber war nach der Methode von Wislicenus dargestellt.

Bei gewöhnlicher Temperatur, ebenso bei längerem Erwärmen auf 100° C. zeigte sich keine Einwirkung. Nach fünf Stunden langem Erhitzen auf 250° war der Röhreninhalt verändert, was durch die hierauf folgende Untersuchung bestätigt wurde. Durch Filtration wurde der flüssige Theil von dem festen getrennt und einer fractionirten Destillation unterworfen. Die Fraction von 80—90° wurde mit Wasser zersetzt, und in der wässerigen Lösung mit ammoniakalischer Silberlösung und Quecksilberchloridlösung auf das Vorhandensein von phosphoriger Säure geprüft. Durch beide Reagentien entstanden starke Niederschläge von metallischem Silber und Quecksilberchlorür, ferner fanden sich in der Flüssigkeit grosse Mengen von Salzsäure. Aus diesen Reactionen wie aus dem Siedepunkt folgt, dass sich Phosphortrichlorid gebildet hatte. Die höheren Fractionen bestanden anfänglich aus Gemengen von $POCl_3$ mit PCl_3, schliesslich aus reinem $POCl_3$. Im Kolben blieb zuletzt eine zähflüssige Masse zurück, die durch anhaltendes Erhitzen auf 150° C. in einem getrockneten Luftstrom von anhängendem $POCl_3$ völlig befreit wurde. Dieselbe wurde mit einer schwachen chlorfreien Natronlauge unter den geeigneten Vorsichtsmassregeln gegen das Entweichen von HCl zersetzt und wurden in der erhaltenen Lösung Chlor, Orthophosphorsäure und Metaphosphorsäure nachgewiesen. Der Nachweis von Metaphosphorsäure wurde so geführt, dass H_3PO_4 mit Magnesiasolution ausgefällt und das Filtrat mit Salpetersäure gekocht wurde, wonach beim Neutralisiren mit Ammoniak abermals ein Niederschlag von $MgNH_4PO_4$ entstand. Eine Partie der ursprünglichen Lösung mit Essigsäure angesäuert, gab auf Zusatz von Chlorbarium eine weisse Fällung, welche Reaction nur der HPO_3 zukommt. Phosphorige Säure konnte nicht nachgewiesen werden. Das Vorhandensein von HPO_3 in der Lösung spricht für die Bildung von Phosphorpentoxyd bei dieser Reaction, jenes von Chlor und Ortho-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

phosphorsäure für ein nicht flüchtiges Chlorid oder Oxychlorid des Phosphors. Um über die Natur desselben Aufschluss zu erhalten, wurden in gemessenen Mengen der alkalischen Lösung Chlor- und Phosphorsäure-Bestimmungen vorgenommen.

10 CC. mit $AgNO_3$ nach Mohr's Methode titrirt, verbrauchten
0·11323 Gr. $AgNO_3$ entsprechend
0·02365 Gr. Chlor.

20 CC. mit ClH angesäuert, mit NH_3 übersättigt und mit Magnesiasolution gefällt, gaben
0·0735 Gr. $Mg_2P_2O_7$ entsprechend
0·02053 Gr. P.

Das Verhältniss der Atome von Cl und P berechnet sich daraus wie 665:332 oder wie 2:1. Dieses Atomverhältniss sowie die Zersetzungsproducte mit Wasser sprechen für das Vorhandensein des von Geuther und Michaelis entdeckten Pyrophosphorylchlorids $P_2O_3Cl_4$.[1] Aus der festen Masse, die am Filter zurückblieb, wurde die noch anhängende Lösung von P_2O_5 und $P_2O_3Cl_4$ in $POCl_3$ durch Waschen mit Chloroform entfernt, und dieses durch Erhitzen verjagt. Die so erhaltene trockene Masse schmilzt bei starkem Erhitzen zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einem weissen Email erstarrt. Sie ist in NH_3 bis auf einen kleinen Rückstand, der sich als Silber erwies, löslich. In der ammoniakalischen Lösung entstand mit NO_3H ein weisser Niederschlag von Chlorsilber im salpetersauern Filtrat durch ClH abermals ein solcher; es waren also noch andere Silbersalze, jedenfalls Phosphate vorhanden. Die ursprüngliche ammoniakalische Lösung gab mit Magnesiasolution im Überschuss versetzt einen Niederschlag von $MgNH_4PO_4$, enthielt also Orthophosphorsäure. Das Filtrat wurde zum Sieden erhitzt und lieferte hiebei eine abermalige reichliche Fällung, welche die Gegenwart von Pyrophosphorsäure bewies. Eine Bestätigung liefert der Umstand, dass ein anderer Theil des ammoniakalischen Filtrats nach dem Kochen mit einer Säure, wieder starke Orthophosphorsäurereactionen mit Magnesia- und Molybdänsäuresolution zeigt. Metaphosphorsäure konnte weder durch die Eiweiss- noch Barytreaction nachgewiesen werden. Es hatten sich demnach bei der

[1] Ber. Deutsch. Chem. Ges. 4, 766.

Einwirkung von Silber auf Phosphoroxychlorid folgende Verbindungen gebildet: PCl_3, P_2O_5, $P_2O_3Cl_4$, Ag_3PO_4, $Ag_4P_2O_7$, AgCl. Bei einem zweiten Versuche wurde um den Einfluss der Dauer der Erhitzung zu studiren, das Rohr 48 Stunden einer Temperatur von 250° C. ausgesetzt. Die flüssigen Producte waren dieselben, wie im ersten Falle, doch fanden sich keine Silberphosphate, sondern nur Chlorsilber.

Auf Grund dieser Resultate stellen wir uns den Verlauf der Reaction nach folgenden Gleichungen vor:

1. $Ag_2 + POCl_3 = Ag_2O + PCl_3$
2. $3Ag_2O + POCl_3 = Ag_3PO_4 + 3AgCl$
3. $5Ag_2O + 2POCl_3 = Ag_4P_2O_7 + 6AgCl$
4. $Ag_3PO_4 + POCl_3 = P_2O_5 + 3AgCl$
5. $P_2O_5 + 4POCl_3 = 3P_2O_3Cl_4$

Die Richtigkeit von Gleichung 4 erhellt daraus, dass bei längerem Erhitzen die Phosphate sich nicht mehr finden. Gleichung 5 scheint uns darum wahrscheinlich, weil, wie später folgende Versuche zeigen werden, P_2O_5 schon bei niedrigerer Temperatur auftritt, $P_2O_3Cl_4$ dagegen nur bei höherer. Um die Richtigkeit unserer Ansichten zu prüfen, liessen wir $POCl_3$ auf Ag_2O einwirken. $POCl_3$ auf Ag_2O getropft, reagirt sogleich unter starker Erhitzung und Aufkochen. Die Reactionsproducte sind AgCl, Ag_3PO_4, P_2O_5 und merkwürdigerweise auch metallisches Silber. Die Bildung desselben können wir uns nicht erklären. Wir werden weiter unten Gelegenheit haben, auf einen ähnlichen Fall hinzuweisen.

Einwirkung von Kupfer.

Fein vertheiltes Kupfer reagirt mit $POCl_3$ weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° C. Wird das Rohr einige Stunden auf einer Temperatur von 150—200° C. erhalten, so verwandelt sich das Kupfer in eine schwarze Masse. Die flüssigen Producte wurden von den festen abgegossen und ebenso wie beim Silber beschrieben, behandelt. Phosphortrichlorid hatte sich nicht gebildet; der Rückstand nach dem Verdampfen enthielt P_2O_5 und $P_2O_3Cl_4$. Die im Rohr zurückgebliebene schwarze Masse wurde im Kohlensäurestrom erhitzt, bis alles $POCl_3$ abdestillirt war und

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

so lange zunächst mit Chloroform, dann mit Wasser gewaschen, bis letzteres keine Phosphorsäurereaction mehr gab. Kupfer war im Waschwasser nur in sehr geringen Mengen vorhanden. Hierauf wurde mit starker kalter Salzsäure rasch extrahirt und in dieser Lösung Kupferchlorür nachgewiesen. Die farblose Lösung wurde nämlich an der Luft rasch gelb und grün, trübte sich beim Verdünnen mit Wasser milchig und gab überhaupt die Kupferoxydulreactionen. Phosphorsäuren waren in der salzsauren Lösung nicht vorhanden, es hatten sich also keine Kupferphosphate gebildet. Der schwarze Körper löste sich in Salzsäure selbst beim Kochen nicht, dagegen in Salpetersäure beim Erwärmen unter Entwicklung von NO_2 zu einer blauen Flüssigkeit. In derselben wurden grosse Mengen von Kupfer und Phosphorsäure gefunden. Beim Erwärmen der schwarzen Verbindung mit Cyankaliumlösung entwichen Ströme von PH_3. Es kann also kein Zweifel darüber herrschen, dass dieser Körper ein Kupferphosphid ist, entweder Cu_3P_2 oder Cu_6P_2. Dieser Versuch wurde noch einmal mit einem grossen Überschuss von $POCl_3$ wiederholt, wobei die Resultate dieselben blieben. Die bei der Einwirkung des Kupfers entstehenden Producte sind also:

$$P_2O_5,\ P_2O_3Cl_4,\ Cu_2Cl_2,\ Cu_3P_2 \text{ oder } Cu_6P_2.$$

Sie dürften nach folgender Gleichung entstehen:

$$39Cu + 10POCl_3 = 15Cu_2Cl_2 + 3Cu_3P_2 + P_2O_5.$$

$P_2O_3Cl_4$ entsteht wohl erst durch secundäre Einwirkung von $POCl_3$ auf P_2O_5 nach Gleichung 5 beim Silber.

Einwirkung von Quecksilber.

$POCl_3$ wurde mit einem Überschuss von Quecksilber durch 15 Stunden auf 290° C. erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit war das Rohr mit weissen Nadeln erfüllt, sowie mit einer theils grauen, theils rothen Masse. Die darüber befindliche geringe Menge Flüssigkeit wurde abgegossen und auf die gewöhnliche Weise untersucht. Das Destillat bestand zum grössten Theile aus Phosphortrichlorid, im Rückstand blieb $P_2O_3Cl_4$ und eine sehr geringe Menge von P_2O_5. Die feste Masse wurde, wie früher beschrieben, getrocknet und gewaschen. Die weissen Nadeln wurden für sich untersucht und erwiesen sich als Quecksilber-

chlorür. Die übrige Masse gab an kalte Chlorwasserstoffsäure nichts ab, ebenso wenig an Alkalien. In NO_3H löste sie sich beim Erwärmen unter Entwicklung von NO_2 auf, bis auf einen Rückstand von Hg_2Cl_2, in der Lösung wurde PO_4H_3 nachgewiesen. Diese Reactionen und die rothe Farbe lassen auf das Vorhandensein eines Quecksilberphosphides schliessen. Als Reactionsproducte treten demnach auf: PCl_3, P_2O_5, $P_2O_3Cl_4$, Hg_2Cl_2 und Quecksilberphosphid. Bei einem zweiten Rohr, das einen Überschuss von $POCl_3$ enthielt, und längere Zeit auf 250° C. erhitzt wurde, waren die Producte etwas verschieden. Neben Hg_2Cl_2 hatte sich auch $HgCl_2$ gebildet, ferner fand sich auch Quecksilberphosphat. Der Process scheint beim Hg demnach einerseits Ähnlichkeit mit dem beim Kupfer, andererseits mit dem beim Silber zu haben.

Einwirkung von Blei.

Blei im compacten Zustande wurde mit $POCl_3$ längere Zeit auf 250° C. erhitzt, doch konnten kaum Spuren einer Einwirkung beobachtet werden.

Einwirkung von Eisen.

Eisen in Form von Eisenpulver verwendet, reagirt mit $POCl_3$ schon bei 100° C., rascher noch bei 120° C. Der flüssige Theil des Reactionsproductes enthielt *PCl_3*. Im Rückstand nach der Destillation blieben $FeCl_2$ und P_2O_5. Auf die Gegenwart von freier Phosphorsäure wurde aus der stark sauern Reaction und der Wasserstoffentwicklung mit metallischem Eisen geschlossen. Der Rückstand im Rohr bestand aus Ferroorthophosphat, Ferrochlorid und unverändertem metallischem Eisen. Das $Fe_3(PO_4)^2$ geht bei der Behandlung mit Wasser zum Theil in Lösung über, welche wie ein directer Versuch lehrt, durch die Anwesenheit von $FeCl_2$ vermittelt wird. Die den Verlauf der Reaction kennzeichnenden Gleichungen dürften folgende sein:

1. $Fe + POCl_3 = FeO + PCl_3$
2. $6FeO + 2POCl_3 = Fe_3(PO_4)^2 + (FeCl_2)^3$
3. $Fe_3(PO_4)^2 + 2POCl_3 = 3FeCl_2 + 2P_2O_5$.

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Einwirkung von Zink.

Die Zinkreaction nimmt einen wesentlich anderen Verlauf als die bisher abgehandelten. Wird blankes Zink mit $POCl_3$ in Berührung gebracht, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit eine Trübung ein, und nach einigen Stunden hat sich ein bedeutender Niederschlag eines rothen amorphen Körpers abgeschieden. Diese Erscheinung ist schon von Casselmann [1] beobachtet, jedoch nicht richtig interpretirt worden.

Die Reaction nimmt einen bedeutend rascheren Verlauf, wenn man im zugeschmolzenen Rohre auf 100° C. erhitzt. Nach Verlauf weniger Stunden ist das Rohr bis zur Undurchsichtigkeit mit dem rothen Körper gefüllt. Abgesehen von dieser Substanz fanden sich im überschüssigen $POCl_3$ gelöst, Zinkchlorid und metaphosphorsaures Zink. Phosphortrichlorid hatte sich nicht gebildet.

Den rothen Körper schieden wir anfänglich auf die Weise ab, dass wir die darüberstehende Flüssigkeit möglichst vollständig abgossen, den noch anhängenden Rest von $POCl_3$ mit Wasser zersetzten, und dann so lange auf einem Filter mit Wasser wuschen, als dasselbe noch eine Chlorreaction gab. Der rothe Körper wurde sodann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Das so erhaltene Präparat stellte ein zartes, orangerothes Pulver dar, in welchem grosse Mengen von Phosphor, sowie Spuren von Kohlenstoff und Zink gefunden wurden. Von letzterem konnte es durch mehrmaliges Waschen mit starker Salzsäure ganz befreit werden. In feuchtem Zustand entwickelt der Körper Phosphorwasserstoff, ebenso beim Kochen mit Kalilauge, wobei er sich schwärzt, und phosphorsaures und phosphorigsaures Kali liefert. Ammoniakdampf schwärzt ihn ebenfalls. Aus Silber-, Gold- und Quecksilberoxydulsalzen werden durch ihn die Metalle reducirt. Im Wasserstoffstrom in einem Schiffchen erhitzt, entwickelt er Phosphordämpfe, während Kohle und Phosphorpentoxyd zurückbleibt. Der wässerige Auszug des schwarzen Rückstandes gab nämlich die Reactionen der HPO_3 und die ausgewaschene

[1] Ann. Chem. 98, pag. 213.

schwarze Masse reducirte beim Glühen Kupferoxyd, wobei Kohlensäure entwich. Der rothe Körper zeigte demnach bis auf den Kohlenstoffgehalt, der jedenfalls vom Zink herrührte und mechanisch beigemengt war, alle Eigenschaften jener Verbindung, welche 1837 von Leverrier [1] als Phosphoroxyd P_4O bezeichnet und beschrieben wurde. Leverrier erhielt den Körper durch die allmälige Oxydation einer Lösung von Phosphor in Phosphortrichlorid. Obgleich die Eigenschaften des Körpers von denen des amorphen Phosphors durchaus abweichen, auch die Analysen von Leverrier und Pelouze ziemlich auf die oben angeführte Formel stimmen, stellte Schrötter 1851 dennoch in einer vorläufigen Mittheilung die nicht weiter begründete Behauptung auf, dass alle bisher unter dem Namen von Phosphoroxyd beschriebenen Körper entweder bloss amorpher Phosphor, oder Gemenge desselben mit phosphoriger Säure seien. Die Annahme eines Gehaltes von phosphoriger Säure erscheint schon darum unzulässig, weil ja Leverrier sein Präparat vor der Analyse mit Wasser gewaschen und sodann rasch im Vacuum getrocknet hatte. Die Möglichkeit einer nachträglichen Bildung von phosphoriger Säure im Vacuum kommt bei der bekannten ausserordentlich grossen Indifferenz des amorphen Phosphors gegen oxydirende Einflüsse, gar nicht in Betracht. Trotzdem verschwand auf die Angabe Schrötter's hin das Phosphoroxyd seit dieser Zeit aus den Lehrbüchern. — Um uns über die Existenz oder Nichtexistenz dieser Verbindung Gewissheit zu verschaffen, stellten wir dieselbe nach der Methode von Leverrier dar. Wir fanden dabei die Angaben Leverrier's über Darstellung und Eigenschaften des Körpers vollkommen bestätigt, und zeigte er bis auf die lichtere Farbe die grösste Ähnlichkeit mit dem aus Zn und $POCl_3$ erhaltenen.

Zur P-Bestimmung wurden 0·1108 Gr. der getrockneten, genau nach Leverrier's Vorschrift dargestellten Verbindung mit $KClO_3$ und ClH oxydirt und mit Magnesiasolution gefällt. Der Niederschlag wurde, um ihn kalifrei zu erhalten, nach dem Waschen noch einmal in ClH gelöst und mit NH_3 unter Zusatz von etwas Magnesialösung neuerdings gefällt.

[1] Ann. Pharm. 27. 167 u. J. pr. Ch. 14, 18.

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Nach dem Glühen wurden erhalten:

0·3466 Gr. $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0·0967 Gr. P.

Berechnet für P_4O	Gefunden
88·57 % P.	87·4 % P.

Die Abweichung von circa 1 Perc. findet ihre Erklärung in der Schwierigkeit des vollständigen Trocknens im Vacuum. Wir wollen hier noch bemerken, dass wir vorläufig nur von dem von Leverrier dargestellten Körper behaupten, dass er Phosphoroxyd sei. Bezüglich der anderen vor der Entdeckung des amorphen Phosphors Phosphoroxyd genannten Körper sind unsere Untersuchungen noch nicht abgeschlossen. Bei der Analyse des von uns bei der Einwirkung von Zink auf $POCl_3$ erhaltenen rothen Körpers, erhielten wir anfänglich weniger Phosphor als der Formel P_4O entspricht.

1. 0·0590 Gr. mit HNO_3 unter Vermittlung von $AgNO_3$ oxydirt, gaben 0·1730 Gr. $Mg_2P_2O_7$.
2. 0·0972 Gr. ebenso behandelt, gaben 0·2986 Gr. $Mg_2P_2O_7$.
3. 0·0784 Gr. gaben 0·2421 $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet	Gefunden		
	I.	II.	III.
88·57 %	82·4 %	85·8 %	86·25 %

Der Mindergehalt an P erklärt sich aus dem Gehalt an Kohlenstoff und Wasser, welches letztere auch bei lange fortgesetztem Trocknen im Vacuum nicht vollständig zu entfernen ist. Um von allen Fehlerquellen unabhängig zu sein, wurde eine Partie des Körpers auf folgende Weise dargestellt und analysirt: Möglichst reines Zink in dünnen Blättern wurde mit $POCl_3$ in einem zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade mehrere Stunden erhitzt, die Flüssigkeit mit dem darin suspendirten Körper sodann abgegossen, der letztere durch Decantation von ihr getrennt, und sodann mit einer frischen Partie $POCl_3$ im zugeschmolzenen Rohr neuerdings erhitzt, um ihn von etwa beigemengtem Zink zu befreien. Nun wurde abermals decantirt, das anhängende $POCl_3$ durch Waschen mit Chloroform entfernt, dieses letztere sodann verdunstet, worauf der Körper mit HCl und Wasser gewaschen, und im Vacuum mehrere Tage bis zur Erreichung constanten

Gewichtes getrocknet wurde. Hierauf wurde in einem Theil der Phosphorgehalt, im anderen der Kohlenstoff- und Wassergehalt bestimmt. Die Substanz war, wie ein qualitativer Versuch lehrte, vollkommen Zn- und Cl frei.

1. Phosphorbestimmung.

0·0949 Gr. mit ClH und $KClO_3$ oxydirt und zweimal mit Magnesiasolution gefällt, gaben 0·27604 Gr. $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0.07709 P.

2. Kohlenstoff- und Wasserbestimmung.

0·10685 Gr. wurden, mit vorher geschmolzenem $K_2Cr_2O_7$ gemengt, nach Art einer Elementaranalyse verbrannt, und lieferten 0·0004 Gr. CO_2 und 0·0088 Gr. H_2O.

Bei der Berechnung wurde der C-Gehalt vernachlässigt und das Wasser als solches in der Verbindung angenommen. Unter diesen Annahmen ergeben sich folgende Zahlen:

$$\begin{aligned} P &= 81{\cdot}21 \text{ Perc.} \\ H_2O &= 8{\cdot}25 \\ O &= 10{\cdot}53 \quad \text{„} \\ \hline & 99{\cdot}99 \end{aligned}$$

Atomverhältniss von P und O.

$$\frac{81{\cdot}21}{31} = 2{\cdot}61 \qquad \frac{10{\cdot}53}{16} = 0{\cdot}65$$

$$0{\cdot}65 : 2{\cdot}61 = 1 : 4{\cdot}01.$$

Somit ist die Formel P_4O gerechtfertigt. Es ist möglich, obwohl nicht wahrscheinlich, dass das Phosphoroxyd beim Waschen mit dem Wasser eine chemische Verbindung eingeht. Das von Leverrier beschriebene Hydrat kann es wohl nicht sein, da dasselbe wie er angibt, im Vacuum das Wasser verliert. Versuche, den Körper durch Erwärmen im Luftstrom vom Wasser zu befreien, misslangen, da sofort Oxydation und Gewichtszunahme (in einem Falle nach zwei Stunden circa 30 %) eintrat. Einen Versuch, die nach der letztbeschriebenen Methode dargestellte Verbindung durch Trocknen in einem erwärmten Wasserstoff oder Kohlensäurestrom völlig rein darzustellen, behalten wir uns noch vor.

Aus der Bildung des P_4O durch die langsame Oxydation einer Phosphorlösung glauben wir schliessen zu dürfen dass das-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

selbe durch Anlagerung eines Atoms Sauerstoff an ein Molekül P_4 entsteht. [1]

Um nun auf den Verlauf der Zinkreaction zurückzukommen, so glauben wir, dass dieselbe nach folgenden Gleichungen vor sich geht.

1. $9Zn + 4POCl_3 = 6ZnCl_2 + 3ZnO + P_4O.$
2. $4ZnO + 2POCl_3 = Zn(PO_3)^2 + 3ZnCl_2.$

Dass der letztere Theil der Reaction wirklich so verläuft, haben wir experimentell nachgewiesen, indem wir ZnO mit $POCl_3$ zusammenbrachten, wobei wir in der That $Zn(PO_3)^2$ und $ZnCl_2$ erhielten. Zink wirkt also bei 100° C. anders auf $POCl_3$ ein, als die meisten der bis jetzt abgehandelten Metalle. Der Verlauf der Einwirkung gewinnt aber sogleich an Ähnlichkeit mit dem beim Ag etc. beschriebenen, wenn man dieselbe bei 250° C. vor sich gehen lässt. Es tritt dann ausser den schon genannten Verbindungen noch Phosphortrichlorid auf und aller Wahrscheinlichkeit nach auch Phosphorpentoxyd und Pyrophosphorychlorid, deren Nachweis indessen wegen der Anwesenheit von $ZnCl_2$ und $Zn(PO_3)^2$, welche sich neben ihnen in Lösung befinden, schwierig zu führen ist.

Wie aus den angeführten Resultaten hervorgeht, sind die Angaben Casselmann's über diese Reaction, dahin gehend, dass sich hiebei Zinkchlorid, Zinkoxyd und Phosphor bilde, unrichtig.

Wir versuchten auch die Einwirkung von Zn auf PCl_3, doch selbst beim Erhitzen auf 290° C. durch 12 Stunden hatten sich nur höchst unbedeutende Mengen eines dunkelrothen Körpers abgeschieden. Cadmium verhält sich gegen $POCl_3$ anders als Zink. Es reagirt damit weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° C.

---

[1] Über die bei der langsamen Oxydation der Lösungen des P in CS_2, $CHCl_3$ und $(C_2H_5)^2O$, sowie über die bei der Einwirkung von PH_3 auf $POCl_3$ und von H_2O auf P_2J_4 entstehenden Verbindungen, endlich über den Zusammenhang der von Gautier dargestellten Verbindungen mit dem P_4O ist eine Untersuchung im Gange, und wird der Eine von uns über die Resultate derselben später berichten.

Einwirkung von Magnesium.

Magnesium reagirt schon bei gewöhnlicher Temperatur mit $POCl_3$, energischer noch bei 100° C. Das Rohr erscheint dann nach einigen Stunden mit einer gelblichen, krystallinischen Masse erfüllt. Die von ihr abgegossene Flüssigkeit bestand aus Phosphortrichlorid und $POCl_3$ und enthielt nichts gelöst. Die feste Substanz wurde durch Erhitzen im Kohlensäurestrom von $POCl_3$ befreit, und mit Wasser behandelt. Sie löste sich darin unter Abscheidung orangegelber Flocken. Dieselben wurden auf einem Filter gesammelt und gewaschen, und zeigten alle Eigenschaften und Reactionen des Phosphoroxydes, das aber bei dieser Reaction n weit geringerer Menge auftritt, als beim Zink. Die wässerige Lösung enthielt Magnesium, Chlor und Orthophosphorsäure. Es hatten sich also $MgCl_2$ und $Mg_3(PO_4)_2$ gebildet. Dass $Mg_3(PO_4)^2$ in einer Chlormagnesiumlösung löslich ist, haben wir durch einen directen Versuch nachgewiesen.

Einwirkung von Aluminium.

$POCl_3$ mit Aluminium einige Stunden auf 100° C. erhitzt, verwandelt sich in eine braune, zähe Masse. Dieselbe wurde mit frischem $POCl_3$ extrahirt und fanden sich in diesem Phosphortrichlorid und Aluminiumchlorid gelöst. Der Rückstand wurde durch Erhitzen von den flüchtigen Producten befreit und sodann mit Wasser behandelt. Er löste sich bis auf einen gelben flockigen Körper vollständig. Derselbe zeigte alle Reactionen des Phosphoroxydes, unterschied sich aber durch eine hellgelbe Farbe von den bisher erhaltenen. In der wässerigen Lösung fanden sich Aluminium, Chlor und Orthophosphorsäure. Es hatten sich also analog dem Vorgang beim Magnesium PCl_3, P_4O, Al_2Cl_6 und $Al_2(PO_4)_2$ gebildet.

Einwirkung von Zinn.

Der Versuch, den wir mit Zinn anstellten, missglückte. Es konnte vorläufig nur so viel constatirt werden, dass bei 100° C.

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

eine Reaction stattfand, bei welcher sich ein Chlorid und kein Phosphoroxyd ausschied. Wir beabsichtigen, diese Reaction noch weiter zu studiren.

Ausser diesen Metallen haben wir noch einige Metalloide in den Bereich unserer Untersuchung gezogen.

Einwirkung von Phosphor.

Der Umstand, dass der Sauerstoff des Phosphoroxychlorides durch viele Metalle entzogen wird, veranlasste uns, die Einwirkung dieses leicht oxydirbaren Elementes zu untersuchen. Dieselbe findet bei gewöhnlicher Temperatur nicht statt, sondern beginnt erst langsam bei 150° C., rascher verläuft sie bei 250° C., doch muss man immerhin einige Tage erhitzen, um erhebliche Mengen der Reactionsproducte zu erhalten. Hat man einen Überschuss von Phosphor angewendet, so sind die Rohrwandungen mit einer cochenillerothen Masse überzogen. Ein solches Rohr wurde geöffnet und die in demselben befindliche Flüssigkeit mehrere Male fractionirt. Die zwischen 75—80° C. siedende Fraction gab die Reactionen des Phosphortrichlorides, da aber in derselben Phosphor aufgelöst war, der durch wiederholte Destillation nicht entfernt werden konnte, erschien es räthlich, eine Cl- und P-Bestimmung darin vorzunehmen. 1·7331 Gr. der Flüssigkeit wurden in einem zugeschmolzenen Rohr mit Wasser zersetzt und auf 0·5 Liter verdünnt.

1. 100 CC. mit HNO_3 und $AgNO_3$ gefällt, gaben 1·0503 Gr. AgCl entsprechend 0·2598 Gr. Cl.

2. 50 CC. ebenso behandelt, gaben 0·5246 Gr. AgCl entsprechend 0·1297 Gr. Cl.

3. 30 CC. mit HCl und $KClO_3$ oxydirt und mit Magnesiasolution zweimal gefällt, gaben 0·0957 Gr. $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0·02673 Gr. P.

Berechnet für PCl_3		Gefunden
P	22·55	24·74
Cl	77·45	74·96
	100·00	99·7

Dadurch, dass die Zahlen für Cl und P nahezu 100 gaben, ist der Beweis geliefert, dass wir es nicht mit einer Lösung von Phosphor in Phosphoroxychlorid, sondern mit einer solchen in Phosphortrichlorid zu thun hatten.

Der rothe Körper, der sich gebildet hatte, wurde durch Schwefelkohlenstoff von beigemengtem Phosphor befreit, und einer Analyse unterworfen.

0·1309 Gr. wurden mit ClH und $KClO_3$ oxydirt, zweimal mit Magnesiasolution gefällt und gaben 0·4204 Gr. $Mg_2P_2O_7$ entsprechend 0·11642 Gr. P.

Berechnet für P_4O	Gefunden
88·57 %	88·91 %

Die Abwesenheit von Cl wurde durch einen besonderen Versuch constatirt.

Der Körper hat demnach die Zusammensetzung des Phosphoroxydes. Seine Eigenschaften sind aber wesentlich von denen des mit Zink erhaltenen verschieden. Er wird von Wasser und von Alkalien nicht angegriffen, reducirt auch nicht die edlen Metalle aus ihren Salzen und nähert sich überhaupt in seinem Verhalten dem amorphen Phosphor. Sein specifisches Gewicht 1,48 ist aber beträchtlich kleiner als das des letzteren (2, 1). Es scheint demnach der Schluss gerechtfertigt, dass es vom Phosphoroxyd P_4O ebenso zwei Isomere gibt, wie vom Phosphorsulfid P_4S. Aus einem Rohre, das so lange erhitzt worden war, bis sich kein freier Phosphor mehr darin vorfand, wurde die Flüssigkeit eingedampft, wobei als Rückstand Pyrophosphorylchlorid und etwas Phosphorpentoxyd gefunden wurden. Diese Verbindungen dürften wahrscheinlich durch weitere Einwirkung von $POCl_3$ auf P_4O entstanden sein. In einem Rohr, das nur sehr wenig P enthielt, bildete sich kein P_4O, dagegen bedeckten sich die Wände mit einer durchscheinenden Masse, wie sie öfter in Röhren beobachtet wurde, in welchen P_2O_5 und $P_2O_3Cl_4$ entstanden waren.

Die Einwirkung des Phosphors auf Phosphoroxychlorid erscheint also nach folgender Gleichung verlaufend:

$$P_4 + POCl_3 = P_4O + PCl_3$$

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Einwirkung von Arsen.

Gepulvertes Arsen reagirt mit $POCl_3$ erst bei 250° C. und auch bei dieser Temperatur dauert es mehrere Tage, bis es gänzlich verschwunden ist. Die Flüssigkeit wurde destillirt, es blieb ein Rückstand, der Phosphorpentoxyd und Pyrophosphorylchlorid enthielt. Das Destillat wurde fractionirt und ergab:

1. Eine Fraction von 75—95° C. In derselben wurde Phosphortrichlorid nachgewiesen.
2. Eine Fraction von 95—115° C. Diese bestand der Hauptmasse nach aus unverändertem $POCl_3$.
3. Eine Fraction von 115—135° C. Dieselbe lieferte beim Zersetzen mit Wasser arsenige Säure. Sie enthielt demnach Arsentrichlorid.

Die Reactionsphasen dürften demnach folgenden Gleichungen entsprechen:

1. $As_4 + 6POCl_3 = As_4O_6 + 6PCl_3$
2. $As_4O_6 + 4POCl_3 = 2P_2O_5 + 4AsCl_3$
3. $P_2O_5 + 4POCl_3 = 3P_2O_3Cl_4$

Die Einwirkung des Arsentrioxydes wurde, um die Richtigkeit von Gleichung 2 und 3 zu prüfen, ebenfalls studirt. Bei 250° C. verlief dieselbe so, wie es diese Gleichungen verlangen. Als aber ein Rohr nur bis 200° C. erhitzt und bei dieser Temperatur längere Zeit erhalten wurde, trat merkwürdigerweise eine Ausscheidung von metallischem Arsen ein. Es scheint dies ein Analogon der Silberausscheidung bei der Reaction von Ag_2O und $POCl_3$ zu sein.

Einwirkung von Schwefel.

Schwefelblumen wurden mit $POCl_3$ 24 Stunden lang auf 250° erhitzt, wobei eine intensive Gelbfärbung der Flüssigkeit und deutliche Auflösung des Schwefels in derselben beobachtet wurde. Nach dem Erkalten war das Rohr mit einer Menge schwachgelblicher, durchsichtiger Krystallblättchen, welche in

einer farblosen Flüssigkeit sich befanden, erfüllt. Eine genaue Untersuchung lehrte, dass die Krystalle aus Schwefel bestanden, die Flüssigkeit aber unverändertes Phosphoroxychlorid war, in welchem letzteren der Schwefel bei höherer Temperatur demnach unverändert löslich ist.

Überblickt man das Verhalten der Elemente, welche wir auf $POCl_3$ einwirken liessen, so erkennt man leicht, dass eine Verschiedenartigkeit der Bindung der drei Chloratome des Phosphoroxychlorids nirgend hervortritt. Wie abweichend von einander die Wirkungen der betrachteten Metalle und Metalloide auf den ersten Blick auch erscheinen mögen, so lässt sich doch bald erkennen, dass es sich hiebei eigentlich nur um zwei Fälle handelt.

In dem einen, häufiger eintretenden Falle, wird dem Phosphoroxychloridmolekül der Sauerstoff entzogen und es entsteht Phosphortrichlorid.

Im anderen, seltener vorkommenden Falle treten alle drei Chloratome und ein Theil des Sauerstoffes an das betreffende Element unter Bildung von Phosphoroxyd.

Alle übrigen Producte verdanken ihre Entstehung secundär verlaufenden Processen. Complicationen können auch dadurch eintreten, dass, wie bei Mg und Al die beiden Processe neben einander gleichzeitig verlaufen. Die Entstehung einer Verbindung $POCl_2$ oder einer Polymeren, die für den Fall der Ungleichwerthigkeit der drei Chloratome zu erwarten wäre, konnte bei keiner Reaction beobachtet werden. Es ergibt sich aus dem Gesagten aber auch noch die weitere Folgerung, dass das Sauerstoffatom im $POCl_3$-Molekül loser gebunden erscheint, als die drei Chloratome, welcher Schluss insbesondere durch den Umstand gerechtfertigt wird, dass dem $POCl_3$ der O in der That auch durch freien Phosphor entzogen wird.

Die Reaction:

$$POCl_3 + P_4 = PCl_3 + P_4O$$

zeigt sehr deutlich, dass freier P zum O eine grössere Affinität besitzt, als solcher welcher, zu Folge der Anwesenheit dreier

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Chloratome in PCl_3 überzugehen vermag. Diese Verhältnisse liefern keine zwingenden Gründe für die Annahme der Drei- oder Fünfwerthigkeit des Phosphors, sie lassen sich unter beiden Voraussetzungen erklären.

Es sei uns zum Schlusse noch gestattet, die angenehme Pflicht zu erfüllen, unserem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Gintl für die werthvolle Hilfe in Rath und That, die er uns jederzeit bereitwilligst angedeihen liess, sowie für alle die Aufmerksamkeit, welche er dieser Arbeit zugewendet hat, unsern tiefempfundenen und verbindlichsten Dank zu sagen.